

Abstract of Japanese Patent Kokai (Laid-Open)

Patent Laid-Open No. 2002-20610

Laid-Open date : January 23, 2002

Request for Examination : None

Patent Application No. 2000-212262

Application date : July 13, 2000

Inventor(s) : Hiroshi Akamine, et al

Applicant : Idemitsu Petroleum Chemical Co., Ltd.

Title of the invention : Polycarbonate resin composition

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

【Subject】 To provide a polycarbonate resin composition comprising a glass material from which an injection molded article excellent in transparency and stiffness can be obtained according to a compact and easy method.

【Means to be solved】 A polycarbonate resin composition comprising 65 to 95% by mass of (a) a polycarbonate resin, 3 to 20% by mass of (b) a glass with a refractive index of 1.570 to 1.600 and 2 to 15% by mass of (c) a plasticizer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20610

(P2002-20610A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	
5/521		5/521	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-212262 (P2000-212262)

(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 赤嶺 寛

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 野寺 明夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 土谷 克志

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で、透明性、剛性の優れた射出成形品が得られるガラス材を含むポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) ポリカーボネート樹脂65～95質量%、(b) 屈折率が1.570～1.600であるガラス3～20質量%、(c) 可塑剤2～15質量%からなるポリカーボネート樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリカーボネート樹脂65～95質量%、(b) 屈折率が1.570～1.600であるガラス3～20質量%、(c) 可塑剤2～15質量%からなるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 (a) ポリカーボネート樹脂75～90質量%、(b) 屈折率が1.570～1.600であるガラス5～15質量%、(c) 可塑剤5～10質量%からなる請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 3mm厚射出成形板におけるヘーズが40以下である請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 (b) 成分のガラスが、ガラス繊維、ガラスフレーク及びガラスパウダーから選ばれる少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (c) 成分の可塑剤が、リン系化合物、高級脂肪酸エステル及びポリカプロラクトンから選ばれる請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品。

【請求項7】 射出成形品が電気・電子部品である請求項6記載の射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、電気・電子部品として好適に使用されるポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリカーボネート樹脂は、機械的強度が優れているとともに、耐熱性、透明性に優れているため、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子分野、自動車分野など様々な分野において幅広く使用されており、プラスチックガラスとしての用途も多く、各種方面で広く使用されている。しかし、プラスチックガラスとして、従来の無機ガラスと比較すると剛性が劣るという欠点を有する。この欠点を改良するために、例えば、特開昭58-60641号公報、特開昭62-251227号公報には、ポリカーボネート樹脂の屈折率と同等の屈折率を有するガラス繊維をポリカーボネート樹脂に配合したガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらのガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形して得られる成形品には、ガラス繊維が成形品の表面に浮き出す現象が見られる。このガラス繊維の表面への浮き出しは、成形品の表面平滑性の不足を招来し、成形品を通過する平行光線が成形品の表面で散乱されて、視認性（成形品を通して物体がはっきりと見える）が劣ると

いう欠点を有している。すなわち、外部ヘーズが劣るため全体の透明性が劣るわけである。

【0003】上記欠点を解消する方法として、特開平5-310956号公報では、成形時に金型内に樹脂フィルムもしくは樹脂シートを装着して射出成形する方法が開示されている。しかしながら、この方法では樹脂フィルムもしくは樹脂シートを金型内へ装着する操作が煩雑なうえ、実質的に板状成形に制限され、経済的にも不利である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記状況に鑑みなされたもので、簡便な方法で、透明性、剛性の優れた射出成形品が得られるガラスを含むポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討を重ねた結果、特定のガラスと可塑剤を含有したポリカーボネート樹脂組成物が本発明の目的を効果的に達成していることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. (a) ポリカーボネート樹脂65～95質量%、(b) 屈折率が1.570～1.600であるガラス3～20質量%、(c) 可塑剤2～15質量%からなるポリカーボネート樹脂組成物。
2. (a) ポリカーボネート樹脂75～90質量%、(b) 屈折率が1.570～1.600であるガラス5～15質量%、(c) 可塑剤5～10質量%からなる前記1記載のポリカーボネート樹脂組成物。
3. 3mm厚射出成形板におけるヘーズが40以下である前記1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
4. (b) 成分のガラスが、ガラス繊維、ガラスフレーク及びガラスパウダーから選ばれる少なくとも一種である前記1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
5. (c) 成分の可塑剤が、リン系化合物、高級脂肪酸エステル及びポリカプロラクトンから選ばれる前記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
6. 前記1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品。
7. 射出成形品が電気・電子部品である前記6記載の射出成形品。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(a)成分のポリカーボネート樹脂としては、その化学構造や製造法については特に制限はなく種々のものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボ

ネート樹脂が好適に用いられる。

【0008】この二価フェノールとしては、種々のものが用いられるが、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが好適なものとして挙げられる。これら二価フェノールの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。そして、これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0009】また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどを用いることができる。さらに具体的には、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

【0010】そして、このポリカーボネート樹脂の化学構造は、その分子鎖が線状構造または環状構造もしくは分岐構造を有しているものを用いることができる。このうち、分岐構造を有するポリカーボネート樹脂としては、分岐剤として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)などを用いて製造したものが好ましく用いられる。また、このポリカーボネート樹脂として、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体を用いて製造されたポリエステルカーボネート樹脂を用いることもできる。さらに、これら種々の化学構造を有するポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

【0011】また、これらポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、さらに好ましくは15,000~25,000である。この粘度平均分子量(M_v)は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$ の式により算出した値である。このようなポリカーボネート樹脂の分子量の調節には、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-ドデシルフェノール、p-

tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0012】さらに、このポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることもできる。この共重合体は、例えば、ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、これに二価フェノールの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用いて界面重縮合反応することにより製造することができる。この場合のポリオルガノシロキサン構造部分としては、ポリジメチルシロキサン構造、ポリジエチレンシロキサン構造、ポリメチルフェニルシロキサン構造、ポリジフェニルシロキサン構造を有するものが好適に用いられる。

【0013】また、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体としては、そのポリカーボネート部分の重合度が3~100であり、ポリオルガノシロキサン部分の重合度が2~500程度であるものが好適に用いられる。また、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体におけるポリオルガノシロキサン部分の含有割合としては、0.5~10質量%、好ましくは3~6質量%であるものが好適である。さらに、このポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量は、5,000~100,000、好ましくは10,000~30,000であるものが好適に用いられる。

【0014】上記(a)成分のポリカーボネート樹脂の割合は、(a)、(b)、(c)成分全体基準で、65~95質量%、好ましくは75~90質量%である。65質量%未満であると、透明性や衝撃強度が低下し、95質量%を超えると、剛性が不十分であり好ましくない。

【0015】次いで、前記ポリカーボネート樹脂に配合する(b)、(c)成分について順次説明する。

(b) ガラス

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(b)成分は、屈折率(n_D)が1.570~1.600の範囲のガラスであれば、様々な種類あるいは形態のものを使用できる。ここで、n_Dが1.570未満あるいは1.600を超えると、樹脂組成物の透明性が損なわれ好ましくない。このようなガラスの組成としては、例えば、SiO₂ 55~60質量%、Al₂O₃ 10~12質量%、CaO 20~25質量%、MgO 0~5質量%、TiO₂ 0~5質量%、ZnO 0~5質量%、Na₂O 0.1~5質量%、K₂O 0.1~5質量%からなる組成のものが挙げられる。また、形態としては、例えば、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスパウダー等を用いることができ、これらは単独でも二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、樹脂強化用に広く用いられているガラス繊維は、含アルカリガラス、低ア

ルカリガラス、無アルカリガラスのいずれであってもよい。そして、その繊維長は0.05~8mm、好ましくは2~6mm、繊維径は3~30 μ m、好ましくは5~25 μ mである。また、ガラス繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップストランド等各種のものが挙げられる。これらのガラス繊維は単独でも二種以上を組み合わせ用いることができる。さらに、これらのガラスは、樹脂との親和性を高めるために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系カップリング材、クロム錯化合物、ホウ素化合物等で表面処理されたものであってもよい。このようなガラスの好適例としては、旭ファイバーグラス社製のECRガラスが挙げられる。

【0016】上記(b)成分のガラスの割合は、

(a), (b), (c)成分全体基準で、3~20質量%、好ましくは5~15質量%である。3質量%未満であると、剛性が不十分であり、20質量%を超えると、透明性や衝撃強度が低下し好ましくない。

【0017】(c)可塑剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(c)成分の可塑剤は、熔融時に粘度低下効果を発揮するものであればよく、特に制限されないが、リン系化合物、高級脂肪酸エステル、ポリカプロラクトン等を好適なものとして挙げることができる。リン系化合物としては、具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリブチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール(ジフェニルホスフェート)、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートなどを挙げることができる。

【0018】また、市販品として、大八化学工業社製の、TPP[トリフェニルホスフェート]、TXP[トリキシレニルホスフェート]、PFR[レゾルシノール(ジフェニルホスフェート)]、PX200[1, 3-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート]、PX201[1, 4-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート]、PX202[4, 4'-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート]などを挙げることができる。

【0019】高級脂肪酸エステルとしては、炭素数1~

10の一価又は多価アルコールと炭素数10~30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルを挙げることができる。具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリントトララウレート、ソルビタンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどを挙げることができる。

【0020】ポリカプロラクトンとしては、製造法や末端封止の構造等に特に限定されるものではない。分子量としては3,000~30,000程度のものが好ましい。上記(c)成分の可塑剤の割合は、(a),

(b), (c)成分全体基準で、2~15質量%、好ましくは5~10質量%である。2質量%未満であると、透明性(外部ヘーズ)に有効ではなく、15質量%を超えると、衝撃強度が低下し好ましくない。

【0021】前記の(a), (b), (c)成分からなるポリカーボネート樹脂組成物の透明性については、3mm厚射出成形板におけるヘーズが40以下であるのが望ましい。40を超えると、透明性の低下がみられ、用途が制限される。本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、上記の各成分の他に、成形品に要求される特性に応じて、一般の熱可塑性樹脂やその組成物に用いられている添加剤の適宜量を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)などが挙げられる。

【0022】次に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法については、前記の(a), (b)成分および必要に応じて用いられる各種添加剤成分を、成形品の要求特性に見合う配合割合において配合し、混練すればよい。ここで用いる混合機や混練機としては、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラー、ヘンシェルミキサーなどで予備混合して、パンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニダなどによることができる。混練の際の加熱温度は、通常240~300℃の範囲で適宜選択される。この熔融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、予め、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と熔融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

【0023】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形

法、ブロー成形法、プレス成形法、発泡成形法などにより、各種の成形品を製造することができる。この場合、前記各成分を熔融混練してペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて射出成形や、射出圧縮成形による射出成形品を製造する方法が、特に好適である。また、この射出成形法として、ガス注入成形法を採用すると、引けがなく外観に優れるとともに、軽量化された成形品を得ることができる。このようにして得られるポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、透明性に優れ、また良好な表面外観を有し、特にその半透明性が生かされる分野、主に電気・電子部品に好適に用いることができる。

【0024】

【実施例】次いで、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1～5および比較例1～4】第1表に示す配合割合において、各成分を混合し、50mm単軸押出し機（中谷社製、NVC50）にて280℃で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを、45トン射出成形機（東芝機械社製、IS45PV）を用いて射出成形して30×40mmで厚み3mmの試験片及び物性測定用試験片、ウエルド評価試験片を得た。得られた試験片について下記の要領で物性を評価し、その結果を第1表に示す。

【0025】なお、用いた原材料および物性評価方法を次に示す。

【原材料】

（a）ポリカーボネート樹脂

a-1：ビスフェノールAを原料とし、メルトフローレート（MFR）〔JISK 7210に準拠、温度300℃、荷重11.77N〕が20g/10分であり、か

第1表-1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合割合・質量%	(a)	a-1	85.0	—	—	—	—
		a-2	—	85.0	85.0	90.0	86.5
	(b)	b-1	9.5	9.5	9.5	5.0	4.5
		b-2	—	—	—	—	—
	(c)	c-1	5.5	5.5	—	—	—
		c-2	—	—	5.5	—	—
		c-3	—	—	—	5.0	—
		c-4	—	—	—	—	9.0
	物性評価	曲げ弾性率	3.600	3.600	3.700	3.100	3.100
		IZOD衝撃強度	6	15	11	12	10
		MFR	12	12	14	10	15
		YI	7	4	4	8	5
		ヘーズ	35	10	8	18	10
		製品外観	○	○	○	△	○

【0028】

つ粘度平均分子量が19,000であるポリカーボネート樹脂〔出光石油化学社製：タフロンA1900〕

a-2：ビスフェノールAを原料とするポリカーボネートとPDMS（ポリジメチルシラン）の共重合体、PDMS含有量3質量%、粘度平均分子量17,500

（b）ガラス材

b-1：ECRガラス（ガラスファイバー、 $n_D = 1.579$ 、旭ファイバーグラス社製）、繊維径13 μm 、繊維長3mm

b-2：TA-409C（ガラスファイバー、 $n_D = 1.545$ 、旭ファイバーグラス社製）、繊維径13 μm 、繊維長3mm

（c）可塑剤

c-1：PFR〔レゾルシノール（ジフェニルホスフェート）、大八化学工業社製〕

c-2：トリフェニルホスフェート

c-3：ペンタエリスリトールテトラステアレート

c-4：ポリカプロラクトン、ブラクセルH4（ダイセル化学工業社製）

【0026】〔物性評価方法〕

曲げ弾性率：JISK 7203に準拠（MPa）

IZOD衝撃強度：JISK 7110（23℃、3.2mm）に準拠（kJ/m²）

MFR：JISK 7210（温度300℃、荷重11.77N）に準拠（g/10分）

YI：JISK 7105に準拠

ヘーズ：JISK 7105（3mm）に準拠

製品外観：○良好、△ウエルドが若干目立つ、×ウエルドが目立ち、フローマークあり

【0027】

【表1】

【表2】

第1表-2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合割合 質量%	(a)	a-1	90.0	—	—	—
		a-2	—	90.0	95.0	85.0
	(b)	b-1	—	10.0	5.0	—
		b-2	10.0	—	—	9.5
	(c)	c-1	—	—	—	5.5
		c-2	—	—	—	—
		c-3	—	—	—	—
		c-4	—	—	—	—
	物性評価	曲げ弾性率	3,400	3,400	2,900	3,600
		I ZOD衝撃強度	7	15	10	15
		MFR	6	6	7	12
		YI	25	15	10	12
		ヘーズ	70	50	42	45
		製品外観	×	×	×	○

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、簡便な方法で、透明性、剛性及び成形安定性（耐着色性）の優れた射出成形

品が得られるガラスを含むポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード（参考）

C 0 8 K 7/14

C 0 8 K 7/14

// B 2 9 K 69:00

B 2 9 K 69:00

105:12

105:12

B 2 9 L 31:34

B 2 9 L 31:34

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA50 AB28 AC10 AC15
 AD01 AD02 AD05 AE04 AF30Y
 AH12 BA01 BB05 BC03
 4F206 AA28 AB07 AB25 AH33
 4J002 CF192 CG001 DL006 EH047
 EW047 FA016 FA046 FA086
 FD016 FD022 FD027 GQ00